

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 53 555.4

Anmeldetag: 30. Oktober 2001

Anmelder/Inhaber: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
40589 Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Maschinelles Geschirrspülmittel mit Glaskorrosions-
schutzeigenschaften

Zusatz: zu DE 101 40 535.9

IPC: C 11 D 3/37

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Romus

Henkel KGaA
VTP
Düffels / MH
26.10.2001

Patentanmeldung

H 5450

Maschinelles Geschirrspülmittel mit Glaskorrosionsschutzeigenschaften

Die vorliegende Anmeldung ist eine Zusatzanmeldung zur deutschen Patentanmeldung DE 101 40 535.9 (Anmeldetag: 17.08.2001). Die Stammanmeldung betrifft maschinelle Geschirrspülmittel, die neben Gerüststoffen sowie optional weiteren Bestandteilen von Reinigungsmitteln ein oder mehrere Magnesium- und/oder Zinksalz(e) zum Schutze des Glasspülgutes vor Korrosion enthalten.

Gegenstand der Stammanmeldung sind maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoffe sowie optional weitere Bestandteile von Reinigungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere Magnesium- und/oder Zinksalz(e) mindestens einer monomeren und/oder polymeren organischen Säure mit Ausnahme des Zinkricinoleats, des Zinkabietats und des Zinkoxalats enthalten.

Diese Zusatzanmeldung betrifft maschinelle Geschirrspülmittel, welche die in der Stammanmeldung beschriebenen Magnesium- und/oder Zinksalze zum Glaskorrosionsschutz enthalten und weiterhin eine bestimmte Viskosität und in einer bevorzugten Ausführungsform eine wasserlösliche Umhüllung aufweisen, die eine einfache Applizierung und Dosierung dieser Mittel ermöglicht und deren Portionierung erleichtert.

Gegenstand dieser Zusatzanmeldung ist daher ein maschinelles Geschirrspülmittel nach der Lehre der DE 101 40 535.9, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Viskosität von 500 bis 500.000 mPas, vorzugsweise von 900 bis 200.000 mPas und insbesondere von 1300 bis 100.000 mPas aufweist. Die Viskosität der erfindungsgemäßen Mittel wird mit üblichen Standardmethoden (beispielsweise Brookfield-Viskosimeter LVT-II bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3) gemessen.

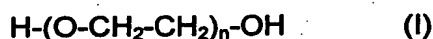
Als einen bevorzugten Inhaltsstoff enthalten die erfindungsgemäßen Mittel ein oder mehrere nichtwässrige Lösungsmittel. Diese stammen beispielsweise aus den Gruppen der Mono-Alkohole, Diole, Triole bzw. Polyole, der Ether, Ester und/oder Amide. Besonders bevorzugt sind dabei nichtwässrige Lösungsmittel, die wasserlöslich sind, wobei „wasserlösliche“ Lösungsmittel im Sinne der vorliegenden Anmeldung Lösungsmittel sind, die bei Raumtemperatur mit Wasser vollständig, d.h. ohne Mischungslücke, mischbar sind.

Nichtwässrige Lösungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, stammen vorzugsweise aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glycolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.

Auch bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside sind im Rahmen der Anmeldung bevorzugte nichtwässrige Lösungsmittel.

Ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugtes maschinelles Geschirrspülmittel ist dadurch gekennzeichnet, daß es nichtwässrige(s) Lösungsmittel enthält, wobei das/die Lösungsmittel vorzugsweise ausgewählt ist/sind aus der Gruppe der Polyethylenglycole und Polypropylenglycole, Glycerin, Glycerincarbonat, Triacetin, Ethylenglycol, Propylenglycol, Propylencarbonat, Hexylenglycol, Ethanol sowie n-Propanol und/oder iso-Propanol.

Erfindungsgemäß einsetzbare Polyethylenglycole (Kurzzeichen PEG) sind bei Raumtemperatur flüssig. PEG sind Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel (I)



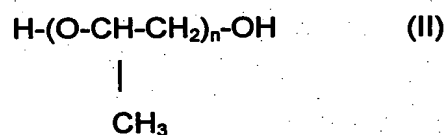
genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Ethylenglycol, siehe unten) und ca. 16 annehmen kann. Für Polyethylenglycole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen

führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die Angabe „PEG“, so daß „PEG 200“ ein Polyethylenglycol mit einer relativen Molmasse von ca. 190 bis ca. 210 charakterisiert. Nach dieser Nomenklatur sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung die technisch gebräuchlichen Polyethylenglycole PEG 200, PEG 300, PEG 400 und PEG 600 einsetzbar.

Für kosmetische Inhaltsstoffe wird eine andere Nomenklatur verwendet, in der das Kurzzeichen PEG mit einem Bindestrich versehen wird und direkt an den Bindestrich eine Zahl folgt, die der Zahl n in der oben genannten Formel entspricht. Nach dieser Nomenklatur (sogenannte INCI-Nomenklatur, CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997) sind erfindungsgemäß beispielsweise PEG-4, PEG-6, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14 und PEG-16 erfindungsgemäß einsetzbar.

Kommerziell erhältlich sind Polyethylenglycole beispielsweise unter den Handelsnamen Carbowax® PEG 200 (Union Carbide), Emkapol® 200 (ICI Americas), Lipoxol® 200 MED (HÜLS America), Polyglycol® E-200 (Dow Chemical), Alkapol® PEG 300 (Rhone-Poulenc), Lutrol® E300 (BASF) sowie den entsprechenden Handelsnamen mit höheren Zahlen.

Erfindungsgemäß einsetzbare Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel (II)



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Propylenglycol, siehe unten) und ca. 12 annehmen kann. Technisch bedeutsam sind hier insbesondere Di-, Tri- und Tetrapropylenglycol, d.h. die Vertreter mit $n=2, 3$ und 4 in der vorstehenden Formel.

Glycerin ist eine farblose, klare, schwerbewegliche, geruchlose süß schmeckende hygroskopische Flüssigkeit der Dichte 1,261, die bei 18,2°C erstarrt. Glycerin war ursprünglich nur ein Nebenprodukt der Fettverseifung, wird heute aber in großen Mengen technisch synthetisiert. Die meisten technischen Verfahren gehen von Propen aus, das über die Zwischenstufen Allylchlorid, Epichlorhydrin zu Glycerin verarbeitet wird. Ein weiteres technisches Verfahren ist die Hydroxylierung von Allylalkohol mit Wasserstoffperoxid am WO_3 -Kontakt über die Stufe des Glycids.

Glycerincarbonat ist durch Umesterung von Ethylencarbonat oder Dimethylcarbonat mit Glycerin zugänglich, wobei als Nebenprodukte Ethylenglycol bzw. Methanol anfallen. Ein weiterer Syntheseweg geht von Glycidol (2,3-Epoxy-1-propanol) aus, das unter Druck in Gegenwart von Katalysatoren mit CO_2 zu Glycerincarbonat umgesetzt wird. Glycerincarbonat ist eine klare, leichtbewegliche Flüssigkeit mit einer Dichte von 1,398 gcm^{-3} , die bei 125-130°C (0,15 mbar) siedet.

Ethylenglycol (1,2-Ethandiol, „Glykol“) ist eine farblose, viskose, süß schmeckende, stark hygroskopische Flüssigkeit, die mit Wasser, Alkoholen und Aceton mischbar ist und eine Dichte von 1,113 aufweist. Der Erstarrungspunkt von Ethylenglycol liegt bei -11,5°C, die Flüssigkeit siedet bei 198°C. Technisch wird Ethylenglycol aus Ethylenoxid durch Erhitzen mit Wasser unter Druck gewonnen. Aussichtsreiche Herstellungsverfahren lassen sich auch auf der Acetoxylierung von Ethylen und nachfolgender Hydrolyse oder auf Synthesegas-Reaktionen aufbauen.

Vom Propylenglycol existieren zwei Isomere, das 1,3-Propandiol und das 1,2-Propandiol. 1,3-Propandiol (Trimethylenglykol) ist eine neutrale, farb- und geruchlose, süß schmeckende Flüssigkeit der Dichte 1,0597, die bei -32°C erstarrt und bei 214°C siedet. Die Herstellung von 1,3-Propandiol gelingt aus Acrolein und Wasser unter anschließender katalytischer Hydrierung.

Technisch weitaus bedeutender ist 1,2-Propandiol (Propylenglykol), das eine ölige, farblose, fast geruchlose Flüssigkeit, der Dichte 1,0381 darstellt, die bei -60°C erstarrt und bei 188°C siedet. 1,2-Propandiol wird aus Propylenoxid durch Wasseranlagerung hergestellt.

Propylencarbonat ist eine wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit, mit einer Dichte von 1,21 gcm^{-3} , der Schmelzpunkt liegt bei -49°C, der Siedepunkt bei 242°C. Auch Propylencarbonat ist großtechnisch durch Reaktion von Propylenoxid und CO_2 bei 200°C und 80 bar zugänglich.

In bevorzugten erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel beträgt der Gehalt des/der nichtwässrigen Lösungsmittel(s) 0,1 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 2 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 2,5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Dabei ist im Rahmen dieser Erfindung unter "nichtwässrig" ein Zustand zu verstehen, bei dem der Gehalt an freiem Wasser in den Mitteln deutlich unter 5 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, liegt. Es ist bevorzugt, daß der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an freiem, d.h. nicht in Form von Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser vorliegendem Wasser unter 10 Gew.-%, vorzugsweise unter 8 Gew.-% und insbesondere sogar unter 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, liegt. Wasser kann dementsprechend im wesentlichen nur in chemisch und/oder physikalisch gebundener Form bzw. als Bestandteil der als Feststoff vorliegenden Rohstoffe bzw. Compounds, aber nicht als Flüssigkeit, Lösung oder Dispersion in das Mittel eingebracht werden.

Als weiteren bevorzugten Inhaltsstoff enthalten die erfindungsgemäßen Mittel ein oder mehrere nichtionische Tenside, kurz Niotenside. Die Mengen, in denen die nichtionischen Tenside eingesetzt werden, liegen erfindungsgemäß zwischen 5 und 30 Gew.-%, wobei erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt sind, die 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 22,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 20 Gew.-% und insbesondere 4 bis 17,5 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e) enthalten.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevor-

zugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

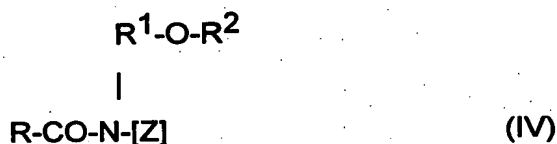
Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (III),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit

einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (IV),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^1 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^2 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_{1-4} -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder Propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Als bevorzugte Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel ein nichtionisches Tensid, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist. Demzufolge sind bevorzugte Mittel dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C , vorzugsweise oberhalb von 25°C , besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen $26,6$ und $43,3^\circ\text{C}$, enthalten.

Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperatur hochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere

oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist.

Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C_{16-20} -Alkohol), vorzugsweise einem C_{18} -Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten „narrow range ethoxylates“ (siehe oben) besonders bevorzugt.

Demnach enthalten besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel ethoxylierte(s) Niotensid(e), das/die aus C_{6-20} -Monohydroxyalkanolen oder C_{6-20} -Alkylphenolen oder C_{16-20} -Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n).

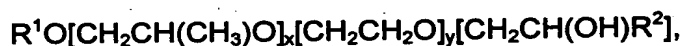
Das Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymereinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im

Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen, enthalten.

Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

Ein weiter bevorzugtes erfindungsgemäßes Reinigungsmittel enthält nichtionische Tenside der Formel



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22

Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-\text{CH}_3$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = \text{H}$) oder Propylenoxid- ($R^3 = \text{CH}_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so daß sich die vorstehende Formel zu



vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

Faßt man die letztgenannten Aussagen zusammen, sind erfindungsgemäße Reinigungsmittel bevorzugt, die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



enthalten, in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen, wobei Tenside des Typs



in denen x für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18 steht, besonders bevorzugt sind.

In Verbindung mit den genannten Tensiden können auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden, wobei diese wegen ihres Schaumverhaltens in maschinellen Geschirrspülmitteln nur untergeordnete Bedeutung besitzen und zumeist nur in Mengen unterhalb von 10 Gew.-%, meistens sogar unterhalb von 5 Gew.-%, beispielsweise von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Mittel können somit als Tensidkomponente auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside enthalten.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₈₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α-sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Anionenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole

und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C_{12} - C_{16} -Alkylsulfate und C_{12} - C_{15} -Alkylsulfate sowie C_{14} - C_{15} -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

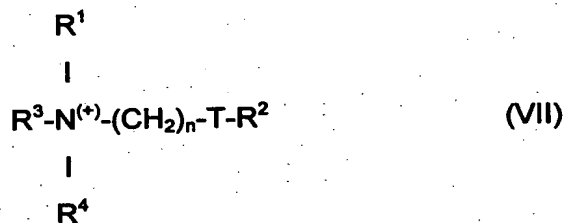
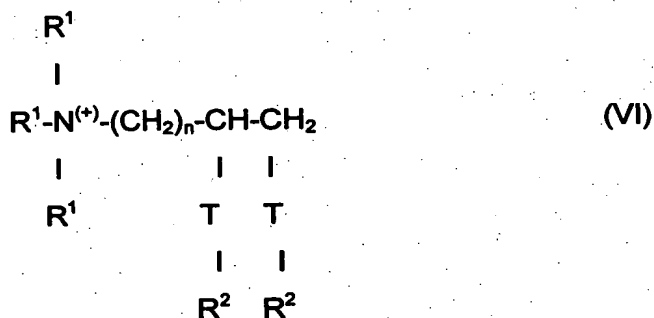
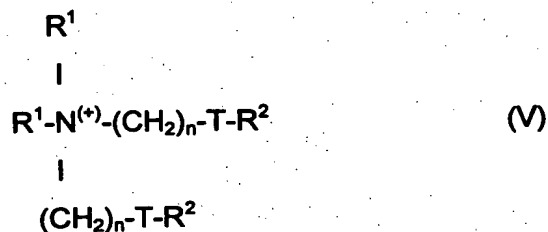
Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18} -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_{8-18} -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Als kationische Aktivsubstanzen können die erfindungsgemäßen Mittel beispielsweise kationische Verbindungen der Formeln V, VI oder VII enthalten:



worin jede Gruppe R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{1-6} -Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe R^2 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{8-28} -Alkyl- oder -Alkenylgruppen; $\text{R}^3 = \text{R}^1$ oder $(\text{CH}_2)_n\text{-T-R}^2$; $\text{R}^4 = \text{R}^1$ oder R^2 oder $(\text{CH}_2)_n\text{-T-R}^2$; $\text{T} = -\text{CH}_2-$, $-\text{O-CO-}$ oder $-\text{CO-O-}$ und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

Zusätzlich zu den bisher genannten Inhaltsstoffen können die erfindungsgemäßen Mittel weitere übliche Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln enthalten. Hierbei sind insbesondere die Gerüststoffe von besonderer Bedeutung. Gerüststoffe werden in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vor allem zum Binden von Calcium und Magnesium eingesetzt. Übliche Builder, die im Rahmen der Erfindung bevorzugt in Mengen von 22,5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 27,5 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, zugegen sind, sind die niedermolekularen Polycarbonsäuren und ihre Salze, die homopolymeren und copolymeren Polycarbonsäuren

und ihre Salze, die Carbonate, Phosphate und Natrium- und Kaliumsilikate. Für die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel werden bevorzugt Trinatriumcitrat und/oder Pentanatriumtripolyphosphat und silikatische Builder aus der Klasse der Alkalidisilikate eingesetzt. Generell sind bei den Alkalimetallsalzen die Kaliumsalze den Natriumsalzen vorzuziehen, da sie oftmals eine höherer Wasserlöslichkeit besitzen. Bevorzugte wasserlösliche Gerüststoffe sind beispielsweise Trikaliumcitrat, Kaliumcarbonat und die Kaliwassergläser.

Besonders bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel enthalten als Gerüststoffe Phosphate, vorzugsweise Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat).

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ gcm}^{-3}$). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_6$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat $(\text{KPO}_3)_x$] und ist leicht löslich in Wasser.

Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte $2,066 \text{ gcm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte $1,68 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H_2O) und 12 Mol. Wasser (Dichte $1,52 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H_2O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt.

Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von $1,62 \text{ gcm}^{-3}$ und einen Schmelzpunkt von $73-76^\circ\text{C}$ (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40% P_2O_5) eine Dichte von $2,536 \text{ gcm}^{-3}$ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $Na_4P_2O_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte $2,534 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 988° , auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815-1,836 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $Na_4P_2O_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf $>200^\circ$ oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $K_4P_2O_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $Na_5P_3O_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches

Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{Na}$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%igen Lösung ($> 23\% \text{P}_2\text{O}_5$, $25\% \text{K}_2\text{O}$) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung.

Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel enthalten 20 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslicher Gerüststoffe, vorzugsweise Citrate und/oder Phosphate, bevorzugt Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat).

In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung liegt der Gehalt der Mittel an wasserlöslichen Gerüststoffen innerhalb engerer Grenzen. Hier sind maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die den oder die wasserlöslichen Gerüststoff(e) in Mengen von 22,5 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 27,5 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Mit besonderem Vorzug können die erfindungsgemäßen Mittel als wasserenthärtende Substanzen kondensierte Phosphate enthalten. Diese Stoffe bilden eine Gruppe von – aufgrund ihrer Herstellung auch Schmelz- oder Glühphosphate genannten – Phosphaten, die sich von sauren Salzen der Orthophosphorsäure (Phosphorsäuren) durch Kondensation ableiten lassen. Die kondensierten Phosphate lassen sich in die Metaphosphate $[\text{M}(\text{PO}_3)_n]$ und Polyphosphate ($\text{M}'_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ bzw. $\text{M}'_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$) einteilen.

Der Begriff „Metaphosphate“ war ursprünglich die allgemeine Bezeichnung für kondensierte Phosphate der Zusammensetzung $\text{M}_n[\text{P}_n\text{O}_{3n}]$ (M = einwertiges Metall), ist heute aber meist eingegrenzt auf Salze mit ringförmigen Cyclo(poly)phosphat-Anionen. Bei $n = 3, 4, 5, 6$ usw. spricht man von Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-Metaphosphaten. usw. Nach der systematischen Nomenklatur der Isopolyanionen wird z. B. das Anion mit $n = 3$ als cyclo-Triphosphat bezeichnet.

Metaphosphate erhält man als Begleitstoffe des – fälschlicherweise als Natriumhexametaphosphat bezeichneten – Grahamschen Salzes durch Schmelzen von NaH_2PO_4 auf Temperaturen über 620°C , wobei intermediär auch sogenanntes Maddrellsches Salz entsteht. Dieses und Kurrolsches Salz sind lineare Polyphosphate, die man heute meist nicht zu den Metaphosphaten zählt, die aber im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls mit Vorzug als wasserenthärtende Substanzen einsetzbar sind.

Das kristalline, wasserunlösliche Maddrellsche Salz, $(\text{NaPO}_3)_x$ mit $x > 1000$, das bei $200\text{--}300^\circ\text{C}$ aus NaH_2PO_4 erhalten werden kann, geht bei ca. 600°C in das cyclische Metaphosphat $[\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3]$ über, das bei 620°C schmilzt. Die abgeschreckte, glasige Schmelze ist je nach Reaktionsbedingungen das wasserlösliche Grahamsche Salz, $(\text{NaPO}_3)_{40-50}$, oder ein glasiges kondensiertes Phosphat der Zusammensetzung $(\text{NaPO}_3)_{15-20}$, das als Calgon bekannt ist. Für beide Produkte ist noch immer die irreführende Bezeichnung Hexametaphosphate in Gebrauch. Das sogenannte Kurrolsches Salz, $(\text{NaPO}_3)_n$ mit $n \gg 5000$, entsteht ebenfalls aus der 600°C heißen Schmelze des Maddrellschen Salzes, wenn diese für kurze Zeit bei ca. 500°C belassen wird. Es bildet hochpolymere wasserlösliche Fasern.

Als besonders bevorzugte wasserenthärtende Substanzen aus den vorstehend genannten Klassen der kondensierten Phosphate haben sich die „Hexametaphosphate“ Budit® H6 bzw. H8 der Fa. Budenheim erwiesen.

Neben den Tensiden und Gerüststoffen sind insbesondere Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Silberschutzmittel, Farb- und Duftstoffe usw. bevorzugte Inhaltsstoffe von maschinellen Geschirrspülmitteln. Daneben können weitere Inhaltsstoffe zugegen sein, wobei erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt sind, die zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner oder der belagsinhibierenden Polymere enthalten.

Als Acidifizierungsmittel bieten sich sowohl anorganische Säuren als auch organische Säuren an, sofern diese mit den übrigen Inhaltsstoffen verträglich sind. Aus Gründen des Verbraucherschutzes und der Handhabungssicherheit sind insbesondere die festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren einsetzbar. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Citronensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Auch die Anhydride dieser Säuren können als Acidifizierungsmittel eingesetzt werden, wobei insbesondere Maleinsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid kommerziell verfügbar sind. Organische Sulfonsäuren wie

Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%).

Eine weitere mögliche Gruppe von Inhaltsstoffen stellen die Chelatkomplexbildner dar. Chelatkomplexbildner sind Stoffe, die mit Metallionen cyclische Verbindungen bilden, wobei ein einzelner Ligand mehr als eine Koordinationsstelle an einem Zentralatom besetzt, d. h. mind. „zweizählig“ ist. In diesem Falle werden also normalerweise gestreckte Verbindungen durch Komplexbildung über ein Ion zu Ringen geschlossen. Die Zahl der gebundenen Liganden hängt von der Koordinationszahl des zentralen Ions ab.

Gebräuchliche und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Chelatkomplexbildner sind beispielsweise Polyoxycarbonsäuren, Polyamine, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Nitrilotriessigsäure (NTA). Auch komplexbildende Polymere, also Polymere, die entweder in der Hauptkette selbst oder seitenständig zu dieser funktionelle Gruppen tragen, die als Liganden wirken können und mit geeigneten Metall-Atomen in der Regel unter Bildung von Chelat-Komplexen reagieren, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Die Polymergebundenen Liganden der entstehenden Metall-Komplexe können dabei aus nur einem Makromolekül stammen oder aber zu verschiedenen Polymerketten gehören. Letzteres führt zur Vernetzung des Materials, sofern die komplexbildenden Polymere nicht bereits zuvor über kovalente Bindungen vernetzt waren.

Komplexierende Gruppen (Liganden) üblicher komplexbildender Polymere sind Iminodiessigsäure-, Hydroxychinolin-, Thioharnstoff-, Guanidin-, Dithiocarbamat-, Hydroxamsäure-, Amidoxim-, Aminophosphorsäure-, (cycl.) Polyamino-, Mercapto-, 1,3-Dicarbonyl- und Kronenether-Reste mit z. T. sehr spezif. Aktivitäten gegenüber Ionen unterschiedlicher Metalle. Basispolymere vieler auch kommerziell bedeutender komplexbildender Polymere sind Polystyrol, Polyacrylate, Polyacrylnitrile, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyridine und Polyethylenimine. Auch natürliche Polymere wie Cellulose, Stärke od. Chitin sind komplexbildende Polymere. Darüber hinaus können diese durch polymeranaloge Umwandlungen mit weiteren Ligand-Funktionalitäten versehen werden.

Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung maschinelle Geschirrspülmittel, die ein oder mehrere Chelatkomplexbildner aus den Gruppen der

- (i) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt,
- (ii) stickstoffhaltigen Mono- oder Polycarbonsäuren,
- (iii) geminalen Diphosphonsäuren,
- (iv) Aminophosphonsäuren,
- (v) Phosphonopolycarbonsäuren,
- (vi) Cyclodextrine

in Mengen oberhalb von 0,1 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb von 1 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Geschirrspülmittels, enthalten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können alle Komplexbildner des Standes der Technik eingesetzt werden. Diese können unterschiedlichen chemischen Gruppen angehören. Vorzugsweise werden einzeln oder im Gemisch miteinander eingesetzt:

- a) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt wie Gluconsäure,
- b) stickstoffhaltige Mono- oder Polycarbonsäuren wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethyliminodiessigsäure, Nitridodiessigsäure-3-propionsäure, Isoserindiessigsäure, N,N-Di-(β -hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-asparaginsäure oder Nitrilotriessigsäure (NTA),
- c) geminale Diphosphonsäuren wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppenhaltige Derivate hiervon und 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppenhaltige Derivate hiervon,
- d) Aminophosphonsäuren wie Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) oder Nitrilotri(methylenphosphonsäure),
- e) Phosphonopolycarbonsäuren wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure sowie
- f) Cyclodextrine.

Als Polycarbonsäuren a) werden im Rahmen dieser Patentanmeldung Carbonsäuren -auch Monocarbonsäuren- verstanden, bei denen die Summe aus Carboxyl- und den im Molekül enthaltenen Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt. Komplexbildner aus der Gruppe der

stickstoffhaltigen Polycarbonsäuren, insbesondere EDTA, sind bevorzugt. Bei den erfindungsgemäß erforderlichen alkalischen pH-Werten der Behandlungslösungen liegen diese Komplexbilner zumindest teilweise als Anionen vor. Es ist unwesentlich, ob sie in Form der Säuren oder in Form von Salzen eingebracht werden. Im Falle des Einsatzes als Salze sind Alkali-, Ammonium- oder Alkylammoniumsalze, insbesondere Natriumsalze, bevorzugt.

Belagsinhibierende Polymere können ebenfalls in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein. Diese Stoffe, die chemisch verschieden aufgebaut sein können, stammen beispielsweise aus den Gruppen der niedermolekularen Polyacrylate mit Molmassen zwischen 1000 und 20.000 Dalton, wobei Polymere mit Molmassen unter 15.000 Dalton bevorzugt sind.

Belagsinhibierende Polymere können auch Cobuildereigenschaften aufweisen. Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder bzw. Belagsinhibitor sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, die neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Zur Viskositätsregelung können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Inhaltsstoffe enthalten, mit deren Einsatz beispielsweise das Absetzverhalten oder die Gieß- bzw. Fließfähigkeit gezielt gesteuert werden kann. In nichtwässrigen Systemen haben sich dabei insbesondere Kombinationen aus Strukturgebern und Verdickern bewährt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel enthalten weiterhin

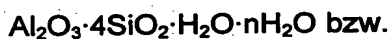
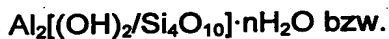
- a) 0,1 bis 1,0 Gew.-% eines oder mehrerer Strukturgeber aus der Gruppe der Bentonite und/oder mindestens teilweise veretherten Sorbitole sowie
- b) 5,0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Verdicker aus der Gruppe der Carbonate, Sulfate und amorphen oder kristallinen Disilikate.

Der Strukturgeber a) stammt aus der Gruppe der Bentonite und/oder mindestens teilweise veretherten Sorbitole. Diese Stoffe werden eingesetzt, um die physikalische Stabilität der Mittel zu gewährleisten und die Viskosität einzustellen. Obwohl herkömmliche Verdickungsmittel wie Polyacrylate oder Polyurethane in nichtwässrigen Medien versagen, gelingt die Viskositätsregelung mit den genannten Substanzen im nichtwässrigen System.

Bentonite sind verunreinigte Tone, die durch Verwitterung vulkanischer Tuffe entstanden sind. Aufgrund ihres hohen Gehalts an Montmorillonit besitzen Bentonite wertvolle Eigenschaften wie Quellfähigkeit, Ionenaustauschvermögen und Thixotropie. Es ist dabei möglich, die Eigenschaften der Bentonite dem Verwendungszweck entsprechend zu

modifizieren. Bentonite sind als Tonbestandteil in tropischen Böden häufig und werden als Natrium-Bentonit z.B. in Wyoming/USA abgebaut. Natrium-Bentonit weist die günstigsten anwendungstechnischen Eigenschaften (Quellfähigkeit) auf, so daß seine Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt ist. Natürlich vorkommende Calcium-Bentonite stammen beispielsweise aus Mississippi/USA oder Texas/USA bzw. aus Landshut/D. Die natürlich gewonnenen Ca-Bentonite werden künstlich durch Austausch von Ca gegen Na in die quellfähigeren Na-Bentonite umgewandelt.

Den Hauptbestandteile der Bentonite bilden sogenannte Montmorillonite, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch in reiner Form eingesetzt werden können. Montmorillonite sind zu den Phyllosilicaten und hier zu den dioktaedrischen Smektiten gehörende Tonminerale, die monoklin-pseudohexagonal kristallisieren. Montmorillonite bilden überwiegend weiße, grauweiße bis gelbliche, völlig amorph erscheinende, leicht zerreibliche, im Wasser quellende, aber nicht plastisch werdende Massen, die durch die allgemeinen Formeln



beschrieben werden können.

Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß als Strukturgeber Montmorillonite eingesetzt werden. Montmorillonite besitzen eine Dreischicht-Struktur, die aus zwei Tetraeder-Schichten besteht, die über die Kationen einer Oktaeder-Zwischenschicht elektrostatisch vernetzt sind. Die Schichten sind nicht starr verbunden, sondern können durch reversible Einlagerung von Wasser (in der 2–7fachen Menge) und anderen Substanzen wie z.B. Alkoholen, Glykolen, Pyridin, α -Picolin, Ammonium-Verbindungen, Hydroxy-Aluminosilicat-Ionen usw. aufquellen. Die oben angegebenen Formeln stellen nur angenäherte Formeln dar, da Montmorillonite ein großes Ionenaustausch-Vermögen besitzen. So kann Al gegen Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn, Cr, Cu und andere Ionen ausgetauscht werden. Als Folge einer solchen Substitution resultiert eine negative Ladung der Schichten, die durch andere Kationen, bes. Na^+ und Ca^{2+} ausgeglichen wird.

In Kombination mit den Bentoniten oder als Ersatz für sie, wenn ihre Verwendung nicht gewünscht wird, können mindestens teilweise veretherte Sorbitole als Strukturgeber eingesetzt werden.

Sorbitol ist ein zu den Hexiten gehörender 6-wertiger Alkohol (Zuckeralkohol), der intramolekular relativ leicht ein oder zwei Mol Wasser abspaltet und cyclische Ether bildet (beispielsweise Sorbitan und Sorbid). Die Abspaltung von Wasser ist auch intermolekular möglich, wobei sich nichtcyclische Ether aus Sorbitol und den betreffenden Alkoholen bilden. Auch hier ist die Ausbildung von Mono-Ethern und Bis-Ethern möglich, wobei auch höhere Veretherungsgrade wie 3 und 4 auftreten können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einzusetzende mindestens teilweise veretherte Sorbitole sind zweifach veretherte Sorbitole, von denen das Dibenzylidensorbitol besonders bevorzugt ist. Hier sind maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die als Strukturgeber zweifach veretherte Sorbitole, insbesondere Dibenzylidensorbitol, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel können die Strukturgeber in Mengen von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel und auf die Aktivsubstanz der Strukturgeber enthalten. Bevorzugte Mittel enthalten den Strukturgeber in Mengen von 0,2 bis 0,9 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,25 bis 0,75 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,3 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Als Verdicker können die bevorzugten erfindungsgemäßen Mittel anorganische Salze aus der Gruppe der Carbonate, Sulfate und amorphen oder kristallinen Disilikate enthalten. Prinzipiell können hierbei die genannten Salze aller Metalle eingesetzt werden, wobei die Alkalimetallsalze bevorzugt sind. Besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Verdicker Alkalicarbonat(e), Alkalisulfat(e) und/oder amorphe(s) und/oder kristalline(s) Alkalidisilikat(e), vorzugsweise Natriumcarbonat, Natriumsulfat und/oder amorphes oder kristallines Natriumdisilikat eingesetzt.

Die bevorzugten erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Verdicker in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Besonders bevorzugte Mittel enthalten den oder die Verdicker in Mengen von 7,5 bis 28 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 10 bis 26 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 12,5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Im Hinblick auf eine erhöhte Absetzstabilität ist es bevorzugt, daß die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen Feststoffe möglichst feinteilig eingesetzt werden. Dies ist insbesondere bei den anorganischen Verdickern und bei den Bleichmitteln von Vorteil. Hier sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, bei denen die mittlere Teilchengröße der Bleichmittel und Verdicker sowie der optional einzusetzenden

Builder weniger als 75 µm, vorzugsweise weniger als 50 µm und insbesondere weniger als 25 µm beträgt.

Die erfindungsgemäßen flüssigen maschinellen Geschirrspülmittel können zur Einstellung einer eventuell gewünschten höheren Viskosität auch andere Viskositätsregler bzw. Verdickungsmittel enthalten. Hierbei sind sämtliche bekannten Verdickungsmittel einsetzbar, also solche auf der Basis natürlicher oder synthetischer Polymere.

Aus der Natur stammende Polymere, die als Verdickungsmittel Verwendung finden, sind beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine und Casein. Abgewandelte Naturstoffe stammen vor allem aus der Gruppe der modifizierten Stärken und Cellulosen, beispielhaft seien hier Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose sowie Kernmehlether genannt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel enthalten als Verdickungsmittel Hydroxyethylcellulose und/oder Hydroxypropylcellulose, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 4,0 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 3,0 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Eine große Gruppe von Verdickungsmitteln, die breite Verwendung in den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten finden, sind die vollsynthetischen Polymere wie Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und Polyurethane.

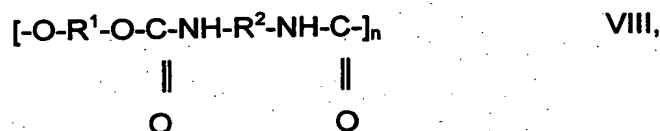
Verdickungsmittel aus den genannten Substanzklassen sind kommerziell breit erhältlich und werden beispielsweise unter den Handelsnamen Acusol®-820 (Methacrylsäure(stearylalkohol-20-EO)ester-Acrylsäure-Copolymer, 30%ig in Wasser, Rohm & Haas), Dapral®-GT-282-S (Alkylpolyglykoether, Akzo), Deuterol®-Polymer-11 (Dicarbonsäure-Copolymer, Schöner GmbH), Deuteron®-XG (anionisches Heteropolysaccharid auf Basis von β-D-Glucose, D-Manose, D-Glucuronsäure, Schöner GmbH), Deuteron®-XN (nichtionogenes Polysaccharid, Schöner GmbH), Dicrylan®-Verdicker-O (Ethylenoxid-Addukt, 50%ig in Wasser/Isopropanol, Pfersse Chemie), EMA®-81 und EMA®-91 (Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, Monsanto), Verdicker-QR-1001 (Polyurethan Emulsion, 19-21%ig in Wasser/Diglykoether, Rohm & Haas), Mirox®-AM (anionische Acrylsäure-Acrylsäureester-Copolymer-Dispersion, 25%ig in Wasser, Stockhausen),

SER-AD-FX-1100 (hydrophobes Urethanpolymer, Servo Delden), Shellflo®-S (hochmolekulares Polysaccharid, mit Formaldehyd stabilisiert, Shell) sowie Shellflo®-XA (Xanthan-Biopolymer, mit Formaldehyd stabilisiert, Shell) erhältlich.

Ein bevorzugt einzusetzendes polymeres Verdickungsmittel ist Xanthan, ein mikrobielles anionisches Heteropolysaccharid, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen produziert wird und eine Molmasse von 2 bis 15 Millionen Dalton aufweist. Xanthan wird aus einer Kette mit β -1,4-gebundener Glucose (Cellulose) mit Seitenketten gebildet. Die Struktur der Untergruppen besteht aus Glucose, Mannose, Glucuronsäure, Acetat und Pyruvat, wobei die Anzahl der Pyruvat-Einheiten die Viskosität des Xanthan bestimmt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einzusetzende Verdickungsmittel sind Polyurethane oder modifizierte Polyacrylate, die, bezogen auf das gesamte Mittel, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% eingesetzt werden können.

Polyurethane (PUR) werden durch Polyaddition aus zwei- und höherwertigen Alkoholen und Isocyanaten hergestellt und lassen sich durch die allgemeine Formel VIII beschreiben



in der R^1 für einen niedermolekularen oder polymeren Diol-Rest, R^2 für eine aliphatische oder aromatische Gruppe und n für eine natürliche Zahl steht. R^1 ist dabei vorzugsweise eine lineare oder verzweigte C_{2-12} -Alk(en)ylgruppe, kann aber auch ein Rest eines höherwertigen Alkohols sein, wodurch quervernetzte Polyurethane gebildet werden, die sich von der oben angegebenen Formel VIII dadurch unterscheiden, daß an den Rest R^1 weitere $-O-CO-NH-$ Gruppen gebunden sind.

Technisch wichtige PUR werden aus Polyester- und/oder Polyetherdiolen und beispielsweise z.B. aus 2,4- bzw. 2,6-Toluoldiisocyanat (TDI, $R^2 = C_6H_3-CH_3$), 4,4'-Methylendi(phenylisocyanat) (MDI, $R^2 = C_6H_4-CH_2-C_6H_4$) oder Hexamethylendiisocyanat [HMDI, $R^2 = (CH_2)_6$] hergestellt.

Handelsübliche Verdickungsmittel auf Polyurethan-Basis sind beispielsweise unter den Namen Acrysol® PM 12 V (Gemisch aus 3-5% modifizierter Stärke und 14-16% PUR-Harz in

Wasser, Rohm&Haas), Borchigel® L75-N (nichtionogene PUR-Dispersion, 50%ig in Wasser, Borchers), Coatex® BR-100-P (PUR-Dispersion, 50%ig in Wasser /Butylglycol, Dimed), Nopco® DSX-1514 (PUR-Dispersion, 40%ig in Wasser/Butyltriglycol, Henkel-Nopco), Verdicker QR 1001 (20%ige PUR-Emulsion in Wasser/Diglycolether, Rohm&Haas) und Rilanit® VPW-3116 (PUR-Dispersion, 43%ig in Wasser, Henkel) erhältlich. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ist bei der Verwendung wässriger Dispersionen darauf zu achten, daß der Wassergehalt der erfindungsgemäßen Mittel innerhalb der vorstehend genannten Grenzen bleibt. Falls der Einsatz der wässrigen Dispersionen aus diesen Gründen nicht möglich ist, können Dispersionen in anderen Lösungsmitteln, oder auch die Feststoffe eingesetzt werden.

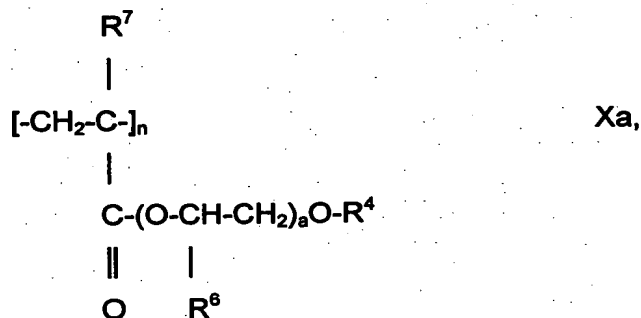
Modifizierte Polyacrylate, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, leiten sich beispielsweise von der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure ab und lassen sich durch die allgemeine Formel IX beschreiben



in der R^3 für H oder einen verzweigten oder unverzweigten C_{1-4} -Alk(en)ylrest, X für N-R^5 oder O, R^4 für einen gegebenenfalls alkoxylierten verzweigten oder unverzweigten, evtl. substituierten C_{8-22} -Alk(en)ylrest, R^5 für H oder R^4 und n für eine natürliche Zahl steht. Allgemein sind solche modifizierten Polyacrylate Ester oder Amide von Acrylsäure bzw. einer α -substituierten Acrylsäure. Unter diesen Polymeren bevorzugt sind solche, bei denen R^3 für H oder eine Methylgruppe steht. Bei den Polyacrylamiden ($\text{X} = \text{N-R}^5$) sind sowohl einfach ($\text{R}^5 = \text{H}$) als auch zweifach ($\text{R}^5 = \text{R}^4$) N-substituierte Amidstrukturen möglich, wobei die beiden Kohlenwasserstoffreste, die an das N-Atom gebunden sind, unabhängig voneinander aus gegebenenfalls alkoxylierten verzweigten oder unverzweigten C_{8-22} -Alk(en)ylresten ausgewählt werden können. Unter den Polyacrylester ($\text{X} = \text{O}$) sind solche bevorzugt, in denen der Alkohol aus natürlichen oder synthetischen Fetten bzw. Ölen gewonnen wurde und zusätzlich alkoxyliert, vorzugsweise ethoxyliert ist. Bevorzugte Alkoxylierungsgrade liegen zwischen 2 und 30, wobei Alkoxylierungsgrade zwischen 10 und 15 besonders bevorzugt sind.

Da es sich bei den einsetzbaren Polymeren um technische Verbindungen handelt, stellt die Bezeichnung der an X gebundenen Reste einen statistischen Mittelwert dar, der im Einzelfall hinsichtlich Kettenlänge bzw. Alkoxylierungsgrad variieren kann. Die Formel IX gibt dabei lediglich Formeln für idealisierte Homopolymere an. Einsetzbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung aber auch Copolymere, in denen der Anteil von Monomereinheiten, die der Formel IX genügen, mindestens 30 Gew.-% beträgt. So sind beispielsweise auch Copolymere aus modifizierten Polyacrylaten und Acrylsäure bzw. deren Salzen einsetzbar, die noch acide H-Atome oder basische -COO^- -Gruppen besitzen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einzusetzende modifizierte Polyacrylate sind Polyacrylat-Polymethacrylat-Copolymerisate, die der Formel Xa genügen



in der R^4 für einen vorzugsweise unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_{8-22} -Alk(en)ylrest, R^6 und R^7 unabhängig voneinander für H oder CH_3 stehen, der Polymerisationsgrad n eine natürliche Zahl und der Alkoxylierungsgrad a eine natürliche Zahl zwischen 2 und 30, vorzugsweise zwischen 10 und 20 ist. R^4 ist dabei vorzugsweise ein Fettalkoholrest, der aus natürlichen oder synthetischen Quellen gewonnen wurde, wobei der Fettalkohol wiederum bevorzugt ethoxyliert ($\text{R}^6=\text{H}$) ist.

Produkte der Formel Xa sind kommerziell beispielsweise unter dem Namen Acusol® 820 (Rohm&Haas) in Form 30 Gew.-%iger Dispersionen in Wasser erhältlich. Bei dem genannten Handelsprodukt steht R^4 für einen Stearylrest, R^6 ist ein Wasserstoffatom, R^7 ist H oder CH_3 und der Ethoxylierungsgrad a ist 20. Auch bei dieser Dispersion gilt das zum Wassergehalt der Mittel vorstehend Gesagte.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte flüssige maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 1,5 Gew.-%,

eines polymeren Verdickungsmittels, vorzugsweise aus der Gruppe der Polyurethane oder der modifizierten Polyacrylate unter besonderer Bevorzugung von Verdickungsmitteln der Formel IX



in der R^3 für H oder einen verzweigten oder unverzweigten C_{1-4} -Alk(en)ylrest, X für N- R^5 oder O, R^4 für einen gegebenenfalls alkoxylierten verzweigten oder unverzweigten, evtl. substituierten C_{8-22} -Alk(en)ylrest, R^5 für H oder R^4 und n für eine natürliche Zahl steht, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Geschirreinigungsmittel zum maschinellen Geschirrspülen können dem Verbraucher in herkömmlichen Behältern, beispielsweise Flaschen, Schraubgläsern, Kanistern, Ballons, Bechern oder Spritzgefäßen angeboten werden, aus denen er diese zur Anwendung dosiert. Höherviskose Produkte können auch in Tuben oder Dosierspendern wie sie von Zahnpasta oder Dichtungsmassen bekannt sind, angeboten werden. Solche Behälter werden heute üblicherweise aus nicht wasserlöslichen Polymeren gefertigt und können beispielsweise aus allen üblichen wasserunlöslichen Verpackungsmaterialien bestehen, die dem Fachmann auf diesem Gebiet wohlbekannt sind. Als bevorzugte Polymere sind dabei insbesondere Kunststoffe auf Kohlenwasserstoff-Basis zu nennen. Zu den besonders bevorzugten Polymeren gehören Polyethylen, Polypropylen (weiter bevorzugt orientiertes Polypropylen) und Polymer-Mischungen wie beispielsweise Mischungen der genannten Polymere mit Polyethylenterephthalat. Weiter kommen auch eines oder mehrere Polymere aus der Gruppe Polyvinylchlorid, Polysulfone, Polyacetale, wasserunlösliche Cellulosederivate, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetobutyrat sowie Mischungen der genannten Polymere oder die genannten Polymere umfassende Copolymere in Frage.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezweckt jedoch, dem Verbraucher vorportionierte erfindungsgemäße Mittel an die Hand zu geben, damit er die ihm von der Angebotsform „Tablette“ her bekannten Dosier Vorteile nutzen und mit der

schnellen Löse- und Freisetzungsgeschwindigkeit sowie den Leistungsvorteilen der erfindungsgemäßen Mittel kombinieren kann. Solche vorportionierten erfindungsgemäßen Mittel können ebenfalls in wasserunlöslichen Verpackungen vorliegen, so daß der Verbraucher diese vor der Benutzung in geeigneter Weise öffnen muß. Es ist aber auch möglich und bevorzugt, portionierte erfindungsgemäße Mittel so zu verpacken, daß der Verbraucher sie ohne weitere Handhabungsschritte direkt, d.h. mitsamt der Verpackung, in die Geschirrspülmaschine geben kann. Solche Verpackungen umfassen wasserlösliche oder -zersetzbare Verpackungen wie Beutel aus wasserlöslicher Folie (sogenannte Pouches), Beutel oder andere Verpackungen aus wasserlöslichen oder -zersetzbaren Vliesen oder auch flexible oder starre Körper aus wasserlöslichen Polymeren, vorzugsweise in Form befüllter Hohlkörper, welche beispielsweise durch Tiefziehen, Spritzgießen, Blasformen, Kalandrieren usw. hergestellt werden können.

Ein bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher maschinelle Geschirrspülmittel, die portioniert in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt sind.

Bevorzugt umfassen erfindungsgemäße Geschirreinigungsmittel eine ganz oder teilweise in Wasser lösliche Umhüllung. Die Form der Umhüllung ist nicht auf bestimmte Formen beschränkt. Grundsätzlich kommen alle archimedischen und platonischen Körper, also dreidimensionale Formkörper, als Formen der Umhüllung infrage. Beispiele für die Form der Umhüllung sind Kapseln, Würfel, Kugeln, eiförmige Formkörper, Quader, Kegel, Stäbe oder Beutel. Auch Hohlkörper mit einem oder mehreren Kompartimenten sind als Umhüllung für die Geschirreinigungsmittel geeignet. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung haben die Umhüllungen die Form von Kapseln, wie sie beispielsweise auch in der Pharmazie zur Verabreichung von Arzneimitteln verwendet werden, von Kugeln oder von Beuteln. Letztere sind vorzugsweise an zumindest einer Seite verschweißt oder verklebt, wobei als Kleber in besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ein Kleber verwendet wird, der wasserlöslich ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das das Geschirreinigungsmittel teilweise oder vollständig umgebende wasserlösliche Polymer-Material eine wasserlösliche Verpackung. Darunter wird ein flächig ausgebildetes Teil verstanden, das das Geschirreinigungsmittel teilweise oder vollständig umgibt. Die exakte Form einer derartigen Verpackung ist nicht kritisch und kann den Gebrauchsgegebenheiten weitgehend angepaßt werden. Es kommen beispielsweise zu verschiedenen Formen (wie Schläuchen, Kissen, Zylindern, Flaschen, Scheiben o.ä.) gearbeitete verarbeitete Kunststoff-Folien oder -Platten, Kapseln und andere denkbare Formen in Frage. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Folien, die beispielsweise zu Verpackungen wie Schläuchen, Kissen o. ä. verklebt

und/oder versiegelt werden können, nachdem sie mit Teilportionen der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel oder mit den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln selbst befüllt wurden.

Weiter bevorzugt sind erfindungsgemäß aufgrund der ausgezeichneten gewünschten physikalischen Bedingungen anpaßbaren Eigenschaften Kunststoff-Folienverpackungen aus wasserlöslichen Polymer-Materialien. Derartige Folien sind grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannt.

Zusammenfassend sind sowohl Hohlkörper beliebiger Gestalt, die durch Spritzgießen, Flaschenblasen, Tiefziehen usw. hergestellt werden können, als auch Hohlkörper aus Folien, insbesondere Beutel (sogenannte Pouches) als Verpackungen für portionierte erfindungsgemäße Mittel bevorzugt. Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind somit dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Umhüllung einen Beutel aus wasserlöslicher Folie und/oder ein Spritzgußteil und/oder ein Blasformteil und/oder ein Tiefziehteil umfaßt.

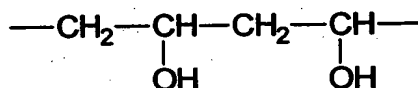
Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, daß die eine oder mehreren Umfassung(en) abgeschlossen ist/sind. Dies bringt den Vorteil mit sich, daß die Geschirreinigungsmittel optimal gegen Einflüsse der Umwelt, insbesondere gegen Feuchtigkeit geschützt sind. Außerdem läßt sich mit diesen abgeschlossenen Umfassungen die Erfindung dahingehend weiterentwickeln, daß die Reinigungsmittel zum Schutz des Inhalts der Umfassung(en) vor Feuchtigkeit wenigstens ein Gas enthalten, siehe unten.

Als Materialien für die ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung kommen grundsätzlich alle Materialien infrage, die sich unter den gegebenen Bedingungen eines Waschvorgangs, Spülvorgangs oder Reinigungsvorgangs (Temperatur, pH-Wert, Konzentration an waschaktiven Komponenten) in wässriger Phase vollständig oder teilweise lösen können. Die Polymer-Materialien können besonders bevorzugt den Gruppen (gegebenenfalls teilweise acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Poly-ethylenoxid, Gelatine, Cellulose und deren Derivate, Stärke und deren Derivate, insbesondere modifizierte Stärken, und Mischungen (Polymerblends, Verbünde, Koextrudate etc.) der genannten Materialien zugehören. Besonders bevorzugt sind Gelatine und Polyvinylalkohole sowie die genannten beiden Materialien jeweils im Verbund mit Stärke oder modifizierter Stärke. Es kommen auch anorganische Salze und Mischungen daraus als Materialien für die zumindest teilweise wasserlösliche Umhüllung infrage.

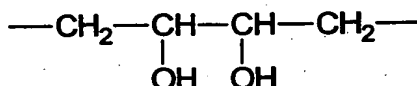
Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester und Polyether und deren Mischungen umfaßt.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung ein oder mehrere wasserlösliche(s) Polymer(e), vorzugsweise ein Material aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose, und deren Derivate und deren Mischungen, weiter bevorzugt (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), umfaßt.

„Polyvinylalkohole“ (Kurzzeichen PVAL, gelegentlich auch PVOH) ist dabei die Bezeichnung für Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen (ca. 2%) auch Struktureinheiten des Typs



enthalten.

Handelsübliche Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 100 bis 2500 (Molmassen von ca. 4000 bis 100.000 g/mol) angeboten werden, haben Hydrolysegrade von 98–99 bzw. 87–89 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen. Charakterisiert werden die Polyvinylalkohole von Seiten der Hersteller durch Angabe des Polymerisationsgrades des Ausgangspolymeren, des Hydrolysegrades, der Verseifungszahl bzw. der Lösungsviskosität.

Polyvinylalkohole sind abhängig vom Hydrolysegrad löslich in Wasser und wenigen stark polaren organischen Lösungsmitteln (Formamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid); von (chlorierten) Kohlenwasserstoffen, Estern, Fetten und Ölen werden sie nicht angegriffen. Polyvinylalkohole werden als toxikologisch unbedenklich eingestuft und sind biologisch

zumindest teilweise abbaubar. Die Wasserlöslichkeit kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure od. Borax verringern. Die Beschichtungen aus Polyvinylalkohol sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß die Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.

Vorzugsweise werden als Materialien für die Umhüllung Polyvinylalkohole eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs eingesetzt, wobei erfindungsgemäß bevorzugt ist, daß die Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 g mol^{-1} , besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g mol^{-1} und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g mol^{-1} liegt.

Der Polymerisationsgrad solcher bevorzugten Polyvinylalkohole liegt zwischen ungefähr 200 bis ungefähr 2100, vorzugsweise zwischen ungefähr 220 bis ungefähr 1890, besonders bevorzugt zwischen ungefähr 240 bis ungefähr 1680 und insbesondere zwischen ungefähr 260 bis ungefähr 1500.

Die vorstehend beschriebenen Polyvinylalkohole sind kommerziell breit verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Mowiol® (Clariant). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88 sowie Mowiol® 8-88.

Weitere als Material für die Hohlkörper besonders geeignete Polyvinylalkohole sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen:

Bezeichnung	Hydrolysegrad [%]	Molmasse [kDa]	Schmelzpunkt [°C]
Airvol® 205	88	15 – 27	230
Vinex® 2019	88	15 – 27	170
Vinex® 2144	88	44 - 65	205
Vinex® 1025	99	15 – 27	170
Vinex® 2025	88	25 – 45	192
Gohsefimer® 5407	30 – 28	23.600	100
Gohsefimer® LL02	41 – 51	17.700	100

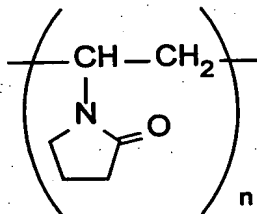
Weitere als Material für die Hohlform geeignete Polyvinylalkohole sind ELVANOL® 51-05, 52-22, 50-42, 85-82, 75-15, T-25, T-66, 90-50 (Warenzeichen der Du Pont), ALCOTEX® 72.5, 78, B72, F80/40, F88/4, F88/26, F88/40, F88/47 (Warenzeichen der Harlow Chemical Co.), Gohsenol® NK-05, A-300, AH-22, C-500, GH-20, GL-03, GM-14L, KA-20, KA-500, KH-20, KP-06, N-300, NH-26, NM11Q, KZ-06 (Warenzeichen der Nippon Gohsei K.K.).

Die Wasserlöslichkeit von PVAL kann durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung) oder Ketonen (Ketalisierung) verändert werden. Als besonders bevorzugt und aufgrund ihrer ausgesprochen guten Kaltwasserlöslichkeit besonders vorteilhaft haben sich hierbei Polyvinylalkohole herausgestellt, die mit den Aldehyd bzw. Ketogruppen von Sacchariden oder Polysacchariden oder Mischungen hiervon acetalisiert bzw. ketalisiert werden. Als äußerst vorteilhaft einzusetzen sind die Reaktionsprodukte aus PVAL und Stärke.

Weiterhin läßt sich die Wasserlöslichkeit durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verändern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen. Folien aus PVAL sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

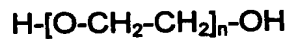
Beispiele geeigneter wasserlöslicher PVAL-Folien sind die unter Bezeichnung "SOLUBLON®" von der Firma Syntana Handelsgesellschaft E. Harke GmbH & Co. erhältlichen PVAL-Folien. Deren Löslichkeit in Wasser läßt sich Grad-genau einstellen, und es sind Folien dieser Produktreihe erhältlich, die in allen für die Anwendung relevanten Temperaturbereichen in wässriger Phase löslich sind.

Polyvinylpyrrolidone, kurz als PVP bezeichnet, lassen sich durch die folgende allgemeine Formel beschreiben:



PVP werden durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon hergestellt. Handelsübliche PVP haben Molmassen im Bereich von ca. 2.500 bis 750.000 g/mol und werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wässrige Lösungen angeboten.

Polyethylenoxide, kurz PEOX, sind Polyalkylenglykole der allgemeinen Formel



die technisch durch basisch katalysierte Polyaddition von Ethylenoxid (Oxiran) in meist geringe Mengen Wasser enthaltenden Systemen mit Ethylenglykol als Startmolekül hergestellt werden. Sie haben Molmassen im Bereich von ca. 200 bis 5.000.000 g/mol, entsprechend Polymerisationsgraden n von ca. 5 bis >100.000 . Polyethylenoxide besitzen eine äußerst niedrige Konzentration an reaktiven Hydroxy-Endgruppen und zeigen nur noch schwache Glykol-Eigenschaften.

Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15.000 bis >250.000 g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde, und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder Weichgelatine kapseln äußerst weit verbreitet. In Form von Folien findet Gelatine wegen ihres im Vergleich zu den vorstehend genannten Polymeren hohen Preises nur geringe Verwendung.

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Geschirreinigungsmittel, deren Verpackung aus zumindest zum Teil wasserlöslicher Folie aus mindestens einem Polymer aus der Gruppe Stärke und Stärkederivate, Cellulose und Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose und Mischungen hieraus besteht.

Stärke ist ein Homoglykan, wobei die Glucose-Einheiten α -glykosidisch verknüpft sind. Stärke ist aus zwei Komponenten unterschiedlichen Molekulargewichts aufgebaut: aus ca. 20 bis 30% geradkettiger Amylose (MG. ca. 50.000 bis 150.000) und 70 bis 80% verzweigt-kettigem Amylopektin (MG. ca. 300.000 bis 2.000.000). Daneben sind noch geringe Mengen Lipide, Phosphorsäure und Kationen enthalten. Während die Amylose infolge der Bindung in 1,4-Stellung lange, schraubenförmige, verschlungene Ketten mit etwa 300 bis 1.200 Glucose-Molekülen bildet, verzweigt sich die Kette beim Amylopektin nach durchschnittlich 25 Glucose-Bausteinen durch 1,6-Bindung zu einem astähnlichen Gebilde mit etwa 1.500 bis 12.000 Molekülen Glucose. Neben reiner Stärke sind zur Herstellung wasserlöslicher Umhüllungen der Waschmittel-, Spülmittel- und Reinigungsmittel-Portionen

im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Stärke-Derivate geeignet, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Stärke erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Stärken umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Stärken, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Stärke-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Stärke-Derivate fallen beispielsweise Alkalistärken, Carboxymethylstärke (CMS), Stärkeester und -ether sowie Aminostärken.

Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5.000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

Bevorzugte Umhüllungen aus zumindest partiell wasserlöslicher Folie enthalten mindestens ein Polymer mit einer Molmasse zwischen 5.000 und 500.000 g/Mol, vorzugsweise zwischen 7.500 und 250.000 g/Mol und insbesondere zwischen 10.000 und 100.000 g/Mol. Die Umhüllung weist je nach Herstellungsverfahren unterschiedliche Materialstärken auf, wobei erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt sind, bei denen die Wandstärke der Umhüllung 10 bis 5000 μ m, vorzugsweise 20 bis 3000 μ m, besonders bevorzugt 25 bis 2000 μ m und insbesondere 100 bis 1500 μ m beträgt.

Werden Folienbeutel (sogenannte Pouches) als Verpackung gewählt, so weist die wasserlösliche Folie, die die Umhüllung bildet, vorzugsweise eine Dicke von 1 bis 300 μ m, vorzugsweise von 2 bis 200 μ m, besonders bevorzugt von 5 bis 150 μ m und insbesondere von 10 bis 100 μ m, auf.

Diese wasserlöslichen Folien können nach verschiedenen Herstellverfahren hergestellt werden. Hier sind prinzipiell Blas-, Kalandrier- und Gießverfahren zu nennen. Bei einem bevorzugten Verfahren werden die Folien dabei ausgehend von einer Schmelze mit Luft über einen Blasdorn zu einem Schlauch geblasen. Bei dem Kalandrierverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugt eingesetzten Herstellverfahren gehört, werden die durch geeignete Zusätze plastifizierten Rohstoffe zur Ausformung der Folien verdüst. Hier kann es insbesondere erforderlich sein, an die Verdüstungen eine Trocknung anzuschließen. Bei dem Gießverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugten Herstellverfahren gehört, wird eine wässrige Polymerzubereitung auf eine beheizbare Trockenwalze gegeben, nach dem Verdampfen des Wassers wird optional gekühlt und die Folie als Film abgezogen. Gegebenenfalls wird dieser Film vor oder während des Abziehens zusätzlich abgepudert.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist eine Ausführungsform, gemäß der die Umhüllung als ganzes wasserlöslich ist, d. h. sich bei bestimmungsgemäßem Gebrauch beim maschinellen Reinigen, vollständig auflöst, wenn die für das Lösen vorgesehenen Bedingungen erreicht sind. Besonders bevorzugt als ganz wasserlösliche Umhüllungen sind z. B. Kapseln aus Gelatine, mit Vorteil aus Weichgelatine, oder Beutel aus (gegebenenfalls teilweise acetalisiertem) PVAL oder Kugeln aus Gelatine oder (gegebenenfalls teilweise acetalisiertem) PVAL oder aus einem oder mehreren organischen und/oder anorganischen Salzen, vorzugsweise Kugeln aus Weichgelatine. Wesentlicher Vorteil dieser Ausführungsform ist, daß sich die Umhüllung innerhalb einer praktisch relevant kurzen Zeit – als nicht begrenzendes Beispiel lassen sich wenige Sekunden bis 5 min - unter genau definierten Bedingungen in der Reinigungsflotte zumindest partiell löst und damit entsprechend den Anforderungen den umhüllten Inhalt, d. h. das reinigungsaktive Material oder mehrere Materialien, in die Flotte einbringt.

In einer anderen, ebenfalls aufgrund vorteilhafter Eigenschaften bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfaßt die wasserlösliche Umhüllung weniger gut oder gar nicht wasserlösliche oder erst bei höherer Temperatur wasserlösliche Bereiche und gut wasserlösliche oder bei niedriger Temperatur wasserlösliche Bereiche. Mit anderen Worten: Die Umhüllung besteht nicht aus einem einheitlichen, in allen Bereichen die gleiche Wasserlöslichkeit aufweisenden Material, sondern aus Materialien unterschiedlicher Wasserlöslichkeit. Dabei sind Bereiche guter Wasserlöslichkeit einerseits zu unterscheiden von Bereichen mit weniger guter Wasserlöslichkeit, mit schlechter oder gar fehlender Wasserlöslichkeit oder von Bereichen, in denen die Wasserlöslichkeit erst bei höherer Temperatur oder erst bei einem anderen pH-Wert oder erst bei einer geänderten Elektrolytkonzentration den gewünschten Wert erreicht, andererseits. Dies kann dazu führen, daß sich

bei bestimmungsgemäßem Gebrauch unter einstellbaren Bedingungen bestimmte Bereiche der Umhüllung lösen, während andere Bereiche intakt bleiben. So bildet sich eine mit Poren oder Löchern versehene Umhüllung, in die Wasser und/oder Flotte eindringen, waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Inhaltsstoffe lösen und aus der Umhüllung ausschleusen kann. In gleicher Weise können auch Umhüllungssysteme in Form von Mehrkammer-Beuteln oder in Form von ineinander angeordneten Hohlkörpern (z. B. Kugeln: "Zwiebelsystem") vorgesehen werden. So lassen sich Systeme mit kontrollierter Freisetzung der waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Inhaltsstoffe herstellen.

Zur Ausbildung derartiger Systeme unterliegt die Erfindung keinen Beschränkungen. So können Umhüllungen vorgesehen werden, in denen ein einheitliches Polymer-Material kleine Bereiche eingearbeiteter Verbindungen (beispielsweise von Salzen) umfaßt, die schneller wasserlöslich sind als das Polymer-Material. Andererseits können auch mehrere Polymer-Materialien mit unterschiedlicher Wasserlöslichkeit gemischt werden (Polymer-Blend), so daß das schneller lösliche Polymer-Material unter definierten Bedingungen durch Wasser oder die Flotte schneller desintegriert wird als das langsamer lösliche.

Es entspricht einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, daß die weniger gut wasserlöslichen Bereiche oder gar nicht wasserlöslichen Bereiche oder erst bei höherer Temperatur wasserlöslichen Bereiche der Umhüllung Bereiche aus einem Material sind, das chemisch im wesentlichen demjenigen der gut wasserlöslichen Bereiche oder bei niedrigerer Temperatur wasserlöslichen Bereiche entspricht, jedoch eine höhere Schichtdicke aufweist und/oder einen geänderten Polymerisationsgrad desselben Polymers aufweist und/oder einen höheren Vernetzungsgrad derselben Polymerstruktur aufweist und/oder einen höheren Acetalisierungsgrad (bei PVAL, beispielsweise mit Sacchariden, Polysacchariden, wie Stärke) aufweist und/oder einen Gehalt an wasserunlöslichen Salzkomponenten aufweist und/oder einen Gehalt an einem wasserunlöslichen Polymeren aufweist. Selbst unter Berücksichtigung der Tatsache, daß sich die Umhüllung nicht vollständig löst, können so Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung bereitgestellt werden, die vorteilhafte Eigenschaften bei der Freisetzung der Geschirreinigungsmittel in die jeweilige Flotte aufweisen.

Das wasserlösliche Hüllmaterial ist vorzugsweise transparent. Unter Transparenz ist im Sinne dieser Erfindung zu verstehen, daß die Durchlässigkeit innerhalb des sichtbaren Spektrums des Lichts (410 bis 800 nm) größer als 20%, vorzugsweise größer als 30%, äußerst bevorzugt größer als 40% und insbesondere größer als 50% ist. Sobald somit eine

Wellenlänge des sichtbaren Spektrums des Lichtes eine Durchlässigkeit größer als 20% aufweist, ist es im Sinne der Erfindung als transparent zu betrachten.

Erfindungsgemäße Geschirreinigungsmittel, die in transparenten Umhüllungen bzw. Behältnissen verpackt sind, können als wesentlichen Bestandteil ein Stabilisierungsmittel enthalten. Stabilisierungsmittel im Sinne der Erfindung sind Materialien, welche die Reinigungsmittelbestandteile in ihren wasserlöslichen, transparenten Umhüllungen vor Zersetzung oder Desaktivierung durch Lichteinstrahlung schützen. Als besonders geeignet haben sich hier Antioxidantien, UV-Absorber und Fluoreszenzfarbstoffe erwiesen.

Besonders geeignete Stabilisierungsmittel im Sinne der Erfindung sind die Antioxidantien. Um unerwünschte, durch Lichteinstrahlung und damit radikalischer Zersetzung verursachte Veränderungen an den Formulierungen zu verhindern, können die Formulierungen Antioxidantien enthalten. Als Antioxidantien können dabei beispielsweise durch sterisch gehinderte Gruppen substituierte Phenole, Bisphenole und Thiobisphenole verwendet werden. Weitere Beispiele sind Propylgallat, Butylhydroxytoluol (BHT), Butylhydroxyanisol (BHA), t-Butylhydrochinon (TBHQ), Tocopherol und die langkettigen (C8-C22) Ester der Gallussäure, wie Dodecylgallat. Andere Substanzklassen sind aromatische Amine, bevorzugt sekundäre aromatische Amine und substituierte p-Phenylendiamine, Phosphorverbindungen mit dreiwertigem Phosphor wie Phosphine, Phosphite und Phosphonite, Zitronensäuren und Zitronensäurederivate, wie Isopropylcitrat, Endiol-Gruppen enthaltende Verbindungen, sogenannte Reduktone, wie die Ascorbinsäure und ihre Derivate, wie Ascorbinsäurepalmitat, Organoschwefelverbindungen, wie die Ester der 3,3'-Thiodipropionsäure mit C₁₋₁₈-Alkanolen, insbesondere C₁₀₋₁₈-Alkanolen, Metallionen-Desaktivatoren, die in der Lage sind, die Autooxidation katalysierende Metallionen, wie z.B. Kupfer, zu komplexieren, wie Nitrilotriessigsäure und deren Abkömmlinge und ihre Mischungen. Antioxidantien können in den Formulierungen in Mengen bis 35 Gew.-%, vorzugsweise bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 20 und insbesondere von 0,03 bis 20 Gew.-% enthalten sein.

Eine weitere Klasse bevorzugt einsetzbarer Stabilisierungsmittel sind die UV-Absorber. UV-Absorber können die Lichtbeständigkeit der Rezepturbestandteile verbessern. Darunter sind organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, wie beispielsweise das wasserlösliche

Benzolsulfonsäure-3-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-hydroxy-5-(methylpropyl)-mononatriumsalz (Cibafast® H), in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urochansäure geeignet. Besondere Bedeutung haben Biphenyl- und vor allem Stilbenderivate, die kommerziell als Tinosorb® FD oder Tinosorb® FR ex Ciba erhältlich sind. Als UV-B-Absorber sind zu nennen 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher; 4-Aminobenzoessäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester; Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester, 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene); Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester; Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon; Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester; Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon oder Dioctyl Butamido Triazone (Uvasorb® HEB); Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion; Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate. Weiterhin geeignet sind 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze; Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze; Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzol-sulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion sowie Enaminverbindungen. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse, vorzugsweise nanoisierte Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente bereits für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik

verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, d.h. hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z.B. Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Simethicone in Frage. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet.

UV-Absorber können in den Geschirreinigungsmitteln in Mengen bis 5 Gew.-%, vorzugsweise bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 2,0 und insbesondere von 0,03 bis 1 Gew.-% enthalten sein.

Eine weitere bevorzugt einzusetzende Klasse von Stabilisierungsmitteln sind die Fluoreszenzfarbstoffe. Zu ihnen zählen die 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäuren (Flavonsäuren), 4,4'-Distyrylbiphenylen, Methyl-umbelliferone, Cumarine, Dihydrochinolinone, 1,3-Diarylpyrazoline, Naphthalsäureimide, Benzoxazol-, Benzisoxazol- und Benzimidazol-Systeme sowie der durch Hetero-cyclen substituierten Pyrenderivate. Von besonderer Bedeutung sind dabei die Sulfonsäuresalze der Diaminostilben-Derivate, sowie polymere Fluoreszenzstoffe, wie sie in der US 5,082,578 offenbart werden.

Fluoreszenzstoffe können in den Formulierungen in Mengen bis 5 Gew.-%, vorzugsweise bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,5 und insbesondere von 0,03 bis 0,1 Gew.-% enthalten sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die vorgenannten Stabilisierungsmittel in beliebigen Mischungen eingesetzt. Die Stabilisierungsmittel werden in Mengen bis 40 Gew.-%, vorzugsweise bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,02 bis 5 Gew.-% eingesetzt.

Patentansprüche

1. Maschinelles Geschirrspülmittel nach der Lehre der **DE 101 40 535.9**, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Viskosität von 500 bis 500.000 mPas, vorzugsweise von 900 bis 200.000 mPas und insbesondere von 1300 bis 100.000 mPas aufweist.
2. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es nichtwässrige(s) Lösungsmittel enthält, wobei das/die Lösungsmittel vorzugsweise ausgewählt ist/sind aus der Gruppe der Polyethylenglycole und Polypropylenglycole, Glycerin, Glycerincarbonat, Triacetin, Ethylenglycol, Propylenglycol, Propylencarbonat, Hexylenglycol, Ethanol sowie n-Propanol und/oder iso-Propanol.
3. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es das/die nichtwässrige(n) Lösungsmittel in Mengen von 0,1 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 2 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 2,5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.
4. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner oder der belagsinhibierenden Polymere enthält.
5. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 22,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 20 Gew.-% und insbesondere 4 bis 17,5 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e) enthält.
6. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an freiem, d.h. nicht in Form von Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser vorliegendem Wasser unter 10 Gew.-%, vorzugsweise unter 8 Gew.-% und insbesondere sogar unter 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, liegt.
7. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es 20 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslicher Gerüststoffe, vorzugsweise Citrate und/oder Phosphate, bevorzugt Alkalimetallphosphate

unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) enthält.

8. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es den oder die wasserlöslichen Gerüststoff(e) in Mengen von 22,5 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 27,5 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.
9. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 1,5 Gew.-%, eines polymeren Verdickungsmittels, vorzugsweise aus der Gruppe der Polyurethane oder der modifizierten Polyacrylate unter besonderer Bevorzugung von Verdickungsmitteln der Formel IX



in der R^3 für H oder einen verzweigten oder unverzweigten C_{1-4} -Alk(en)ylrest, X für N- R^5 oder O, R^4 für einen gegebenenfalls alkoxylierten verzweigten oder unverzweigten, evtl. substituierten C_{8-22} -Alk(en)ylrest, R^5 für H oder R^4 und n für eine natürliche Zahl steht, enthält.

10. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es als Verdickungsmittel Hydroxyethylcellulose und/oder Hydroxypropylcellulose enthält.
11. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es das Verdickungsmittel in Mengen von 0,01 bis 4,0 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 3,0 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.

12. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es portioniert in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt ist.
13. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Umhüllung einen Beutel aus wasserlöslicher Folie und/oder ein Spritzgußteil und/oder ein Blasformteil und/oder ein Tiefziehteil umfaßt.
14. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Wandstärke der Umhüllung 10 bis 5000 μm , vorzugsweise 20 bis 3000 μm , besonders bevorzugt 25 bis 2000 μm und insbesondere 100 bis 1500 μm beträgt.
15. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es als Umhüllung einen Folienbeutel aufweist, wobei die wasserlösliche Folie, welche die Umhüllung bildet, vorzugsweise eine Dicke von 1 bis 300 μm , vorzugsweise von 2 bis 200 μm , besonders bevorzugt von 5 bis 150 μm und insbesondere von 10 bis 100 μm , auf.
16. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester und Polyether und deren Mischungen umfaßt.
17. Maschinelle Geschirrspülmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung ein oder mehrere wasserlösliche(s) Polymer(e), vorzugsweise ein Material aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose, und deren Derivate und deren Mischungen, weiter bevorzugt (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), umfaßt.
18. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.

19. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 gmol^{-1} , vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 gmol^{-1} , besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 gmol^{-1} und insbesondere von 13.000 bis 70.000 gmol^{-1} liegt.

Zusammenfassung**Maschinelles Geschirrspülen mit Glaskorrosionsschutzeigenschaften**

Die vorliegende Anmeldung betrifft maschinelle Geschirrspülmittel nach der Lehre der DE 101 40 535.9, die durch den Einsatz geeigneter Angebotsformen und Verpackungen im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit durch den Verbraucher verbessert wurden.